

Inorganic redox substances used in dishwashing compsns. - to prevent corrosion of silver

Patent Number : WO9426859

International patents classification : C11D-003/00 C11D-003/12 C23F-011/18 C09K-015/02 C11D-003/02 C11D-003/04 C11D-003/20 C11D-003/36 C11D-007/10 C11D-017/06

*** Abstract :**

WO9426859 A Pref. the redox active substance is a salt and/or complex of Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co and Ce with the metal in the oxidn. stage II, III, IV, V or VI. MnSO₄ (pref.), Mn (II) citrate, Mn(II) stearate, Mn(II) acetylacetone, Mn(II) 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonate, V₂O₅, V₂O₄, TiOSO₄, K₂TiF₆, K₂ZrF₆, COSO₄, Co(NO₃)₂, and Ce(NO₃)₃ are claimed. (Dwg.0/0)
 EP-697035 B Pref. the redox active substance is a salt and/or complex of Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co and Ce with the metal in the oxidn. stage II, III, IV, V or VI. MnSO₄ (pref.), Mn (II) citrate, Mn(II) stearate, Mn(II) acetylacetone, Mn(II) 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonate, V₂O₅, V₂O₄, TiOSO₄, K₂TiF₆, K₂ZrF₆, COSO₄, Co(NO₃)₂, and Ce(NO₃)₃ are claimed. (Dwg.0/0)

*** Publication data :**

Patent Family : WO9426859 A1 19941124 DW1995-01 C11D-003/00 Ger 32p * AP: 1994WO-EP01386 19940502 DSNW: CA CZ HU JP PL US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

DE4325922 A1 19950209 DW1995-11 C23F-

011/18 8p AP: 1993DE-4325922 19930802
 C29502348 A3 19960117 DW1996-10 C11D-003/00 AP:
 1995CZ-0002348 19940502
 EP-697035 A1 19960221 DW1996-12 C11D-003/00 Ger FD:
 Based on WO9426859 AP: 1994EP-0916181 19940502; 1994WO-EP01386 19940502 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL PT SE
 JP08509777 W 19961015 DW1997-05 C11D-003/12 26p FD:
 Based on WO9426859 AP: 1994JP-0524887 19940502; 1994WO-EP01386 19940502
 EP-697035 B1 19980211 DW1998-11 C11D-003/00 Ger 15p FD:
 Based on WO9426859 AP: 1994EP-0916181 19940502; 1994WO-EP01386 19940502 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL PT SE
 DE59405259 G 19980319 DW1998-17 C11D-003/00 FD: Based on EP-697035; Based on WO9426859 AP: 1994DE-0505259 19940502; 1994EP-0916181 19940502; 1994WO-EP01386 19940502
 ES2112542 T3 19980401 DW1998-19 C11D-003/00 FD: Based on EP-697035 AP: 1994EP-0916181 19940502

US5888954 A 19990330 DW1999-20 C11D-003/00 AP:

1994WO-EP01386 19940502; 1996US-0545812 19960111;
 1997US-0919636 19970828

Priority N° : 1993DE-4325922 19930802; 1993DE-4315397
 19930508

Covered countries : 23

Publications count : 9

Cited patents : EP-135226; EP-504091; EP-541475; US3549539

*** Accession codes :**

Accession N° : 1995-006760 [01]
Related Acc. N° : 1994-350340 1995-006761
Sec. Acc. n° CPI : C1995-002413

*** Derwent codes :**

Manual code : CPI: D05-A02C D11-B01B D11-B02 D11-D01A E05-G03C E05-L01 E05-L02B E05-L03A E05-M E05-N E05-P E34-E E35 M14-F02
Derwent Classes : D16 D25 E19 M14

*** Update codes :**

Basic update code : 1995-01
Equiv. update code : 1995-11; 1996-10; 1996-12; 1998-11; 1998-17; 1998-19; 1999-20

(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift
(10) DE 43 25 922 A 1

(5) Int. Cl. 6:
C 23 F 11/18

C 09 K 15/02
C 11 D 3/04
C 11 D 7/10
// (C11D 3/04;3:39,
3:20,3:26,3:10,1:66,
3:06,3:37,3:08,3:386,
3:12,3:18) (C11D
7/10,7:18,7:16,7:26,
7:32,7:36,7:12,7:14,
7:42,7:24,7:20)

DE 43 25 922 A 1

(21) Aktenzeichen: P 43 25 922.7
(22) Anmeldetag: 2. 8. 93
(23) Offenlegungstag: 9. 2. 95

(72) Erfinder:
Blum, Helmut, 40595 Düsseldorf, DE; Häger, Jürgen,
Dr., 40597 Düsseldorf, DE; Burg, Birgit, Dr., 46519
Alpen, DE; Jeschke, Peter, Dr., 41468 Neuss, DE

(71) Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(54) Silberkorrosionsschutzmittel I

(55) Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Metall-
salzen und/oder -komplexen aus der Gruppe der Metalle Ti,
Zr, Hf, V, Co, Ce als Silberkorrosionsschutzmittel, insbeson-
dere in niederaalkalische Reinigern zum maschinellen Reini-
gen von Geschirr.

DE 43 25 922 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen
BUNDESDRUCKEREI 12.94 408 088/87

Beschreibung

- Es ist eine allgemein bekannte Tatsache, daß Silber, auch dann, wenn es nicht in Gebrauch ist, "anläuft". Es ist nur eine Frage der Zeit, bis es dunkle, bräunliche, bläuliche bis blauschwarze Flecken bekommt oder sich insgesamt verfärbt und damit im üblichen Sprachgebrauch "angelaufen" ist.
- Auch bei der maschinellen Reinigung von Tafelsilber treten in der Praxis immer wieder Probleme in Form von Anlaufen und Verfärbungen der Silberoberflächen auf. Silber kann hier auf schwefelhaltige Substanzen, die im Spülwasser gelöst bzw. dispergiert sind, reagieren, denn bei der Reinigung von Geschirr in Haushaltsgeschirrspülmaschinen (HGSM) werden ja Speisereste und damit u. a. auch Senf, Erbsen, Ei und sonstige schwefelhaltige Verbindungen wie Mercaptoaminosäure in die Spülflotte eingebracht. Auch die während des maschinellen Spülens viel höheren Temperaturen und die längeren Kontaktzeiten mit den schwefelhaltigen Speiseresten begünstigen im Vergleich zum manuellen Spülen das Anlaufen von Silber. Durch den intensiven Reinigungsprozeß in der Spülmaschine wird die Silberoberfläche außerdem vollständig entfettet und dadurch empfindlicher gegenüber chemischen Einflüssen.
- Bei der Anwendung aktivchlorhaltiger Reiniger kann das Anlaufen durch schwefelhaltige Verbindungen weitgehend verhindert werden, da diese Verbindungen durch Oxidation der sulfidischen Funktionen in Sekundärreaktion zu Sulfonen oder Sulfaten umgesetzt werden.
- Das Problem des Silberanlaufens wurde jedoch wieder akut, als alternativ zu den Aktivchlorverbindungen Aktivsauerstoffverbindungen, wie beispielsweise Natriumperborat oder Natriumpercarbonat eingesetzt wurden, welche zur Beseitigung bleichbarer Anschmutzungen, wie beispielsweise Teeflecken/Teebeläge, Kaffeerückstände, Farbstoffe aus Gemüse, Lippenstiftreste und dergleichen dienen.
- Diese Aktivsauerstoffverbindungen werden zusammen mit Bleichaktivatoren vor allem in modernen niederalkalischen maschinellen Spülmitteln der neuen Reinigergeneration eingesetzt. Diese modernen Mittel bestehen im allgemeinen aus den folgenden Funktionsbausteinen: Builderkomponente (Komplexbildner/Dispergiermittel), Alkaliträger, Bleichsystem (Bleichmittel + Bleichaktivator), Enzyme und Netzmittel (Tenside).
- Auf die veränderten Rezepturparameter der neuen aktivchlorfreien Reinigergeneration mit abgesenkten pH-Werten und aktiverter Sauerstoffbleiche reagieren die Silberoberflächen grundsätzlich empfindlicher. Während des maschinellen Spülens setzen diese Mittel im Reinigungsgang das eigentlich bleichende Agens Wasserstoffperoxid bzw. Aktivsauerstoff frei. Die bleichende Wirkung der aktivsauerstoffhaltigen Reiniger wird durch Bleichaktivatoren verstärkt, so daß schon bei niedrigen Temperaturen eine gute Bleichwirkung erzielt wird. In Gegenwart dieser Bleichaktivatoren bildet sich als reaktive Zwischenverbindung Peressigsäure. Unter diesen veränderten Spülbedingungen bilden sich in Gegenwart von Silber nicht nur sulfidische, sondern durch den oxidierenden Angriff der intermediär gebildeten Peroxide bzw. des Aktivsauerstoffs bevorzugt oxidische Beläge auf den Silberoberflächen. Unter hoher Salzbelastung können zusätzlich chloridische Beläge entstehen. Verstärkt wird das Anlaufen des Silbers außerdem durch höhere Restwasserhärten während des Reinigungsganges.
- So hat das Problem des Anlaufens von Silberoberflächen auf dem Gebiet des maschinellen Geschirrspülens vor allem mit der Einführung aktivsauerstoffhaltiger anstelle aktivchlorhaltiger maschineller Geschirrspülmittel an Bedeutung zugenommen.
- Die Vermeidung der Silberkorrosion, d. h. die Bildung sulfidischer, oxidischer oder chloridischer Beläge auf Silber ist das Thema zahlreicher Veröffentlichungen. Die Korrosion von Silber wird in diesen Beschreibungen vor allem durch sogenannte Silberschutzmittel verhindert.
- Aus der britischen Patentschrift GB 1 131 738 sind alkalische Geschirrspülmittel bekannt, die als Korrosionsinhibitor für Silber Benzotriazole enthalten. In der amerikanischen Patentschrift US 3 549 539 werden stark alkalische, maschinell anwendbare Geschirreinigungsmittel beschrieben, die als Oxidationsmittel u. a. Perborat mit einem organischen Bleichaktivator enthalten können. Als Anlaufverhinderungsmittel werden Zusätze u. a. ebenfalls von Benzotriazol und auch Eisen(III)chlorid empfohlen. Aus der deutschen Auslegeschrift DE 16 95 219 ist bekannt, daß man acylierte organische Substanzen als Aktivatoren für Peroxyverbindungen überall da einsetzen kann, wo man Peroxyverbindungen verwendet, u. a. bei der Passivierung von Aluminium- oder anderen Leichtmetalloberflächen. Dabei werden pH-Werte von vorzugsweise 7 – 11,5 genannt. In den europäischen Patentschriften EP 135 226 und EP 135 227 werden schwach alkalische maschinell anwendbare Geschirrspülmittel mit einem Gehalt an Peroxyverbindungen und Aktivatoren beschrieben, die als Silberschutzmittel u. a. Benzotriazole und Fettsäuren enthalten können. Schließlich ist aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 41 28 672 bekannt, daß Peroxyverbindungen, die durch Zusatz bekannter organischer Bleichaktivatoren aktiviert werden, in stark alkalischen Reinigungsmitteln das Anlaufen von Silberteilen verhindern. Die US-Patentschrift US 3 532 634 beansprucht Bleichzusammensetzungen, die metallsalzhaltige Bleichaktivatoren enthalten. Die US-Patentschrift US 3 156 654 beschreibt Kobalsalze als Bleichaktivatoren.
- Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Salze bzw. Komplexverbindungen bestimmter, bisher noch nicht als Silberkorrosionsschutzmittel beschriebener Metalle die Korrosion von Silber wirksam verhindern.
- Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Metallsalzen und/oder Metallkomplexen zur Verhinderung der Silberkorrosion, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalle ausgewählt sind aus der Gruppe Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Cobalt, Cer, und in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.
- Das Wort "Korrosion" ist in seiner weitesten in der Chemie gebräuchlichen Bedeutung auszulegen, insbesondere soll hier "Korrosion" für jede visuell gerade noch erkennbare Veränderung einer Metallocberfläche, hier Silber, stehen, sei es z. B. eine punktuelle Verfärbung, sei es z. B. ein großflächiges Anlaufen.
- Die verwendeten Metallsalze bzw. Metallkomplexe kommen dabei im allgemeinen in einer wäßrigen Lösung zum Einsatz; die Metallsalze bzw. Metallkomplexe sollen daher zumindest teilweise in Wasser löslich sein. Die zur Salzbildung geeigneten Gegenionen umfassen alle üblichen ein-, zwei- oder dreifach negativ geladenen

anorganischen Anionen, z. B. Oxid, Sulfat, Nitrat, Fluoride, aber auch organische Anionen wie z. B. Stearate. Metallkomplexe im Sinne der Erfindung sind Verbindungen, die aus einem Zentralatom und einem oder mehreren Liganden sowie gegebenenfalls zusätzlich einem oder mehreren der o.g. Anionen bestehen. Das Zentralatom ist eines der o.g. Metalle in einer der o.g. Oxidationsstufen. Die Liganden sind neutrale Moleküle oder Anionen, die ein- oder mehrzähnig sind; der Begriff "Liganden" im Sinne der Erfindung ist z. B. in "Römpf Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York, 9. Auflage, 1990, Seite 2507" näher erläutert. Ergänzen sich in einem Metallkomplex die Ladung des Zentralatoms und die Ladung des/der Liganden nicht auf Null, so sorgt, je nachdem, ob ein kationischer oder ein anionischer Ladungsüberschub vorliegt, entweder eines oder mehrere der o.g. Anionen oder ein oder mehrere Kationen, z. B. Natrium-, Kalium-, Ammoniumionen, für den Ladungsausgleich.

Die in der Chemie geläufige Definition für "Oxidationsstufe" ist z. B. in "Römpf Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York, 9. Auflage, 1991, Seite 3168" wiedergegeben.

Bevorzugte Metallsalze und/oder Metallkomplexe sind V_2O_5 , V_2O_4 , VO_2 , $TiOSO_4$, K_2TiF_6 , K_2ZrF_6 , $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$, sowie deren Gemische.

Bei diesen Metallsalzen bzw. Metallkomplexen handelt es sich um handelsübliche Substanzen, die zum Zwecke des Silberkorrosions-Schutzes ohne vorherige Reinigung eingesetzt werden können. So ist z. B. das aus der SO_3 -Herstellung (Kontaktverfahren) bekannte Gemisch aus fünf- und vierwertigem Vanadium (V_2O_5 , VO_2 , V_2O_4) geeignet, ebenso wie das durch Verdünnen einer $Ti(SO_4)_2$ -Lösung entstehende Titanysulfat, $TiOSO_4$.

Die Metallsalze bzw. Metallkomplexe sind vorzugsweise gecoatet, d. h. vollständig mit einem wasserdichten, bei den Reinigungstemperaturen aber leichtlöslichen Material überzogen, um ihre vorzeitige Zersetzung oder Oxidation bei der Lagerung zu verhindern. Bevorzugte Coatingmaterialien, die nach bekannten Verfahren, etwa Schmelzcoatingverfahren nach Sandvik aus der Lebensmittelindustrie, aufgebracht werden, sind Paraffine, Mikrowachs, Wachse natürlichen Ursprungs wie Carnaubawachs, Candelillawachs, Bienenwachs, höherschmelzende Alkohole wie beispielsweise Hexadecanol, Seifen oder Fettsäuren. Der Schmelzpunkt muß so gewählt sein, daß sich das Coatingmaterial während des Reinigungsganges leicht löst bzw. im Verlauf des Reinigungsganges schnell aufschmilzt. Der Schmelzpunkt sollte daher im Bereich zwischen 45°C und 65°C und bevorzugt im Bereich 50°C bis 60°C liegen.

Die Metallsalze und/oder Metallkomplexe eignen sich als Silberkorrosions-Inhibitoren prinzipiell in jedem in der Technik üblichen Verfahren bzw. in jeder in der Technik üblichen Vorrichtung.

Insbesondere eignen sie sich jedoch zur Verhinderung der Silberkorrosion, wenn sie in niederalkalischen Reinigern zum maschinellen Reinigen von Geschirr enthalten sind; die Korrosion von Tafelsilber wird dadurch wirksam verhindert.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind deshalb niederalkalische Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, deren 1 Gew.-%ige Lösung einen pH-Wert von 8 bis 11,5, vorzugsweise 9 bis 10,5 aufweist, enthaltend 15 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30–50 Gew.-% einer wasserlöslichen Builderkomponente, 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 10–15 Gew.-% eines Bleichmittels auf Sauerstoffbasis, 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-% eines Bleichmittelaktivators, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, und Silberkorrosionsschutzmittel, dadurch gekennzeichnet, daß als Silberkorrosionsschutzmittel Metallsalze und/oder Metallkomplexe ausgewählt aus der Gruppe der Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium-, Cobalt-, Cer-Salze und/oder -komplexe und daß die Metalle in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen, aufweisen.

Bevorzugte Metallsalze bzw. Metallkomplexe sind V_2O_5 , V_2O_4 , VO_2 , $TiOSO_4$, K_2TiF_6 , K_2ZrF_6 , $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$, sowie deren Mischungen.

Metallsalze und/oder Metallkomplexe sind in den erfindungsgemäßen Mitteln in einer Gesamtmenge von 0,05 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Als wasserlösliche Builderkomponenten kommen prinzipiell alle in maschinellen Geschirrreinigungsmitteln üblicherweise eingesetzten Builder in Frage, z. B. polymere Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können. Beispiele hierfür sind: Tetrannatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze bzw. Gemische aus Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze bzw. Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Ihre Mengen liegen im Bereich von bis zu etwa 35 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel; vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Mittel jedoch frei von solchen Phosphaten. Weitere mögliche wasserlösliche Builderkomponenten sind z. B. organische Polymere nativen oder synthetischen Ursprungs, vor allem Polycarboxylate, die insbesondere in Hartwasserregionen als Co-BUILDER wirken. In Betracht kommen beispielsweise Polyacrylsäuren und Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure sowie die Natriumsalze dieser Polymersäuren. Handelsübliche Produkte sind z. B. Sokalan® CP 5 und PA 30 von BASF, Alcosperse® 175 oder 177 von Alco, LMW® 45 N und SPO2 N von Norsohaa. Zu den nativen Polymeren gehören beispielsweise oxidierte Stärke (z. B. Deutsche Patentanmeldung P 42 28 786.3) und Polyaminosäuren wie Polyglutaminsäure oder Polyasparaginsäure, z. B. der Firmen Cygnus bzw. SRCHEM.

Weitere mögliche Builderkomponenten sind natürlich vorkommende Hydroxycarbonsäuren wie z. B. Mono-, Dihydroxybernsteinsäure, α -Hydroxypropionsäure und Gluconsäure. Bevorzugte Builderkomponenten sind die Salze der Citronensäure, insbesondere Natriumcitrat.

Als Natriumcitrat kommen wasserfreies Trinatriumcitrat bzw. vorzugsweise Trinatriumcitratdihydrat in Betracht. Trinatriumcitratdihydrat kann als fein- oder grobkristallines Pulver eingesetzt werden. In Abhängigkeit vom letztlich in den erfindungsgemäßen Mitteln eingestellten pH-Wert können auch die zu Citrat korrespondierenden Säuren vorliegen.

Als Bleichmittel auf Sauerstoffbasis kommen in erster Linie Natriumperboratmono- und -tetrahydrat oder

Natriumpercarbonat in Betracht. Der Einsatz von Natriumpercarbonat hat Vorteile, da sich dieses besonders günstig auf das Korrosionsverhalten an Gläsern auswirkt. Das Bleichmittel auf Sauerstoffbasis ist deshalb vorzugsweise ein Percarbonat-Salz, insbesondere Natriumpercarbonat. Da Aktivsauerstoff erst bei erhöhten Temperaturen von allein seine volle Wirkung entfaltet, werden zu seiner Aktivierung bei ca. 60°C, den ungefähren Temperaturen des Reinigungsprozesses in der Geschirrspülmaschine sogenannte Bleichaktivatoren eingesetzt. Als Bleichaktivatoren dienen z. B. PAG (Pentaacetylglucose), DADHT (1,5-Diacetyl-2,2-dioxohexahydro-1,3,5-triazin) und ISA (Isatosäureanhydrid), vorzugsweise jedoch N,N,N',N'-Tetraacetylethylenediamin (TAED). Überdies kann auch der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten bzw. Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat zweckdienlich sein.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Mittel die in üblichen niederalkalischen maschinellen Geschirreinigungsmitteln enthaltenen Alkaliträger wie z. B. Alkalisilikate, Alkalicarbonate und/oder Alkalihydrogencarbonate.

Zu den üblicherweise eingesetzten Alkaliträgern zählen Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkalisilikate mit einem Molverhältnis SiO₂/M₂O (M = Alkaliatom) von 1,5 : 1 bis 2,5 : 1. Alkalisilikate können dabei in Mengen von bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Auf den Einsatz der hoch alkalischen Metasilikate als Alkaliträger wird vorzugsweise verzichtet. Das in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt eingesetzte Alkaliträgersystem ist ein Gemisch aus Carbonat und Hydrogencarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat und Hydrogencarbonat, das in einer Menge von bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, enthalten ist. Je nachdem, welcher pH-Wert letztendlich gewünscht bzw. eingestellt wird, variiert das Verhältnis von eingesetztem Carbonat und eingesetztem Hydrogencarbonat; üblicherweise wird jedoch ein Überschub an Natriumhydrogencarbonat eingesetzt, so daß das Gewichtsverhältnis zwischen Hydrogencarbonat und Carbonat im allgemeinen 1 : 1 bis 15 : 1 beträgt.

Zur besseren Ablösung Eiweiß- bzw. Stärke-haltiger Speisereste werden meist zusätzlich Enzyme wie Proteasen, Amylasen, Lipasen und Cellulasen eingesetzt, beispielsweise Proteasen wie BLAP® 140 der Firma Henkel; Optimase®-M-440, Optimase®-M-330, Opticlean®-M-375, Opticlean®-M-250 der Firma Solvay Enzymes; Maxacal® CX 450.000, Maxapem® der Firma Ibis, Savinase® 4,0 T; 6,0 T; 8,0 T der Firma Novo der Esperase® T der Firma Ibis und Amylasen wie Termamyl® 60 T; 90 T der Firma Novo; Amylase-LT® der Firma Solvay Enzymes oder Maxamyl® P 5000, CXT 5000 oder CXT 2900 der Firma Ibis, Lipasen wie Lipolase® 30 T der Firm Novo, Cellulasen wie Celluzym® 0,7 T der Firma Novo Nordisk. Ihre Gesamtmengen in den erfindungsgemäßen Mitteln liegen bei bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 2 Gew.-%.

Den erfindungsgemäßen Mitteln können gegebenenfalls auch noch Tenside, insbesondere schwach schäumende nichtionische Tenside zugesetzt werden, die der besseren Ablösung fetthaltiger Speisereste, als Netzmittel und als Granulierhilfsmittel dienen. Ihre Menge beträgt dann bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 2 Gew.-%. Üblicherweise werden extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise C₁₂–C₁₈-Alkylpolyethylenglykol-polypropyleneglykolether mit jeweils bei zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere als schaumarm bekannte nichtionische Tenside verwenden, wie z. B. C₁₂–C₁₈-Alkylpolyethylenglykol-polybutylethyleneglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül, endgruppenverschlissene Alkylpolyalkyleneglykolether sowie die zwar schäumenden, aber ökologisch attraktiven C₈–C₁₄-Alkylpolyglucoside mit einem Polymerisierungsgrad von etwa 1–4 (z. B. APG® 225 und APG® 600 der Firma Henkel) und/oder C₁₂–C₁₄-Alkylpolyethylenglykole mit 3–8 Ethylenoxideinheiten im Molekül. Es sollte eine gebleichte Qualität verwendet werden, da sonst ein braunes Granulat entsteht. Ebenfalls geeignet sind Tenside aus der Familie der Glucamide wie zum Beispiel Alkyl-N-Methyl-Glucamide (Alkyl = Fetalkohol mit der C-Kettenlänge C₆–C₁₄). Es ist teilweise vorteilhaft, wenn die beschriebenen Tenside als Gemische eingesetzt werden, z. B. die Kombination Alkylpolyglykosid mit Fettkoholethoxylaten oder Glucamide mit Alkylpolyglykosiden usw.

Sofern die Reinigungsmittel bei der Anwendung zu stark schäumen, können ihnen noch bis zu 6 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis 4 Gew.-% einer schaumdrückenden Verbindung, vorzugsweise aus der Gruppe der Silikonöle, Gemische aus Silikonöl und hydrophobierter Kieseläsäure, Paraffinöl/Guerbetalkohole, Paraffine, hydrophobierter Kieseläsäure, der Bisstearinsäureamide, und sonstiger weiterer bekannter im Handel erhältliche Entschäumer zugesetzt werden. Weitere fakultative Zusatzstoffe sind z. B. Parfümöle.

Die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel liegen vorzugsweise als pulverförmige, granulare oder tablettenförmige Präparate vor, die in an sich üblicher Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkomprimieren und/oder durch Sprühtrocknung hergestellt werden können.

Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln in Tablettenform geht man vorzugsweise derart vor, daß man alle Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Preßdrücken im Bereich von 200·10³ Pa bis 1500·10³ Pa verpreßt. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Biegefestigkeit von normalerweise über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 15 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g auf, bei einem Durchmesser von 35 mm bis 40 mm.

Die Herstellung der Maschinengeschirrspülmittel in Form von nicht staubenden, lagerstabil rieselfähigen Pulvern und/oder Granulaten mit hohen Schüttdichten im Bereich von 800 bis 900 g/l kennzeichnet sich dadurch, daß man in einer ersten Verfahrensteilstufe die Builder-Komponenten mit wenigstens einem Anteil flüssiger Mischungskomponenten unter Erhöhung der Schüttdichte dieses Vorgemisches vermischt und nachfolgend – gewünschtenfalls nach einer Zwischentrocknung – die weiteren Bestandteile des Maschinengeschirrspülmittels, darunter die Metallsalze und/oder Metallkomplexe, mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

Da ein eventueller Alkalicarbonat-Gehalt die Alkalität des Produktes stark beeinflußt, muß die Zwischen-

trocknung so durchgeführt werden, daß der Zerfall des Natriumbicarbonats zu Natriumcarbonat möglichst gering (oder zumindest möglichst konstant) ist. Ein zusätzlich durch die Trocknung entstehender Natriumcarbonat-Anteil müßte nämlich bei der Formulierung der Granulat-Rezeptur berücksichtigt werden. Niedrige Trocknungstemperaturen wirken dabei nicht nur dem Natriumbicarbonat-Zerfall entgegen, sondern erhöhen auch die Löslichkeit des granulierten Reinigungsmittels bei der Anwendung. Vorteilhaft ist daher beim Trocknen eine Zulufttemperatur, die einerseits zur Vermeidung des Bicarbonat-Zerfalls so gering wie möglich sein sollte und die andererseits so hoch wie nötig sein muß, um ein Produkt mit guten Lagereigenschaften zu erhalten. Bevorzugt ist beim Trocknen eine Zulufttemperatur von ca. 80°C. Das Granulat selbst sollte nicht auf Temperaturen über etwa 60°C erhitzt werden. In der ersten Teilstufe des Mischverfahrens wird der Builder in der Regel in Abmischung mit wenigstens einer weiteren Komponente des Geschirrspülmittels mit den Flüssigkomponenten beaufschlagt. In Betracht kommt hier beispielsweise eine Vorstufe, in der die Builder-Komponente in Abmischung mit Perborat mit den flüssigen nichtionischen Tensiden und/oder der Lösung der Duftstoffe beaufschlagt und innig vermischt wird. Nachfolgend werden die restlichen Komponenten zugegeben und das Gesamtgemisch in der Mischvorrichtung durchgearbeitet und homogenisiert. Die Mitverwendung zusätzlicher Flüssigkeitsmengen, insbesondere also der Einsatz von zusätzlichem Wasser, ist hier in der Regel nicht erforderlich. Das angefallene Stoffgemisch liegt dann als rieselfähiges nicht staubendes Pulver der gewünschten hohen Schüttdichte etwa im Bereich von 800 bis 900 g/l vor.

Die Vorgranulate werden dann mit den noch fehlenden Komponenten des Geschirrspülmittels, darunter Metallsalze und/oder Metallkomplexe, zum Fertigprodukt abgemischt. Die Mischzeit liegt in allen hier dargestellten Fällen sowohl in der Vorstufe der verdichtenden Abmischung unter Einfluß von Flüssigkomponenten wie in der nachfolgenden Endabmischung mit den weiteren Komponenten im Bereich weniger Minuten, beispielsweise im Bereich von 1 bis 5 Minuten.

In einer besonderen Ausführungsform kann es bei der Herstellung von feinen Granulatkörnern zweckmäßig sein, durch Abpundern der Oberfläche des gebildeten Granulatkorns eine weiterführende Stabilisierung und Egalisierung einzustellen. Geeignet sind hierzu insbesondere geringe Anteile an Wasserglaspulver bzw. pulverförmigem Alkalicarbonat.

Die zu verwendenden Mittel können sowohl in Haushaltsgeschirrspülmaschinen wie in gewerblichen Spülmaschinen eingesetzt werden. Die Zugabe erfolgt von Hand oder mittels geeigneten Dosievorrichtungen. Die Anwendungskonzentrationen in der Reinigungsflotte betragen etwa 2 bis 8 g/l, vorzugsweise 2 bis 5 g/l.

Das Spülprogramm wird im allgemeinen durch einige auf den Reinigungsgang folgende Zwischenspülgänge mit klarem Wasser und einem Klarspülgang mit einem gebräuchlichen Klarspülmittel ergänzt und beendet. Nach dem Trocknen erhält man nicht nur ein völlig sauberes und in hygienischer Hinsicht einwandfreies Geschirr, sondern vor allem auch hellglänzende Silberbesteckteile.

Beispiele

Silberlöffel (Typ WMF, Hotelbesteck, Form Berlin) wurden mit einem Silberreiniger gereinigt, mit Benzin entfettet und getrocknet. Jeweils drei Löffel wurden dann in den Besteckkorb einer Haushaltsgeschirrspülmaschine (HGSM) Typ Bosch S 712 gegeben. Das Reinigungsprogramm (65°C, 16°dH) wurde nun gestartet und dem Reinigungsgang 50 g einer Anschmutzung (1) sowie 30 g eines Reinigers 1 bis 20 direkt in die Maschine dosiert. Nach Beendigung des Spül- und Trocknungsvorganges wird die HGSM für 10 Minuten geöffnet, die Maschine wieder geschlossen und erneut in der gleichen Weise gespült. Nach dem 10. Spülgang wurden die Löffel entnommen und bewertet. Dazu wurden die Anlauffarben im Bereich von 0 bis 4 bewertet: (0 = kein Anlaufen, 1 = ganz/leichte Gelbfärbung, 2 = stärkere Gelbfärbung, 3 = ganzflächige Gold- bis Braunfärbung, 4 = Violett- bis Schwarzfärbung der Löffel).

¹⁾ Zusammensetzung der Anschmutzung:

Ketchup	25 g	50
Senf (extra scharf)	25 g	
Bratensoße	25 g	
Kartoffelstärke	5 g	
Benzoesäure	1 g	
Eigelb	3 Stück	55
Milch	1/2 l	
Margarine	92 g	
Stadtwasser	608 ml	

Es wurden maschinelle Geschirrspülmittel der folgenden Zusammensetzungen hergestellt (siehe Tabelle 1). Als Silberkorrosionsschutzmittel wurden dabei die Verbindungen A – D eingesetzt:

A: V_2O_4/V_2O_5

B: $TiOSO_4$

C: $CoSO_4$

D: $Ce(NO_3)_3$

Tabelle 1 (alle Angaben in Gew.-%)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Soda	-	27	8	-	27	8	-	27	8	-
Na-hydrogencarbonat	-	-	31	-	-	31	-	-	31	-
Na-disilikat	36	20	-	36	20	-	36	20	-	36
Trinatriumcitrat-dihydrat	40	26,5	45	40	26,5	45	40	26,5	45	40
Polycarboxylat (Sokalan CP5 der Fa. BASF)	10	10	-	10	10	-	10	10	-	10
Na-percarbonat	-	10	10	-	10	10	-	10	10	-
Na-perborat-monohydrat	7	-	-	7	-	-	7	-	-	7
TAED	2	3	2	2	3	2	2	3	2	2
Fettalkoholethoxylat (Dehydol LS2 der Fa. Henkel)	1	0,7	1	1	0,75	1	1	0,75	1	1
Alkyloligoglucosid (APG 225 der Fa. Henkel)	1	0,75	1	1	0,75	1	1	0,75	1	1
Protease	1,5	1	1	1,5	1	1	1,5	1	1	1,5
Amylase	1,5	1	1	1,5	1	1	1,5	1	1	1,5
Silberkorrosionsschutzmittel A-D	(A) 1	(B) 1	(C) 1	(D) 1	(E) 2	(F) 2	(G) 2	(H) 3	(I) 3	(J) 3
pH-Wert einer 1%igen wässrigen Lösung	10,5	11	9,5	10,5	11	9,5	10,5	11	9,5	10,5

Fortsetzung Tabelle 1 (alle Angaben in Gew.-%)

	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
Soda	27	8	-	27	8	-	27	8	-	27	
Na-hydrogencarbonat	-	31	-	-	31	-	-	31	-	-	
Na-disilikat	20	-	36	20	-	36	20	-	36	20	
Trinatriumcitrat-dihydrat	26,5	45	40	26,5	45	40	26,5	45	40	26,5	
Polycarboxylat (Sokalan CP5 der Fa. BASF)	10	-	10	10	-	10	10	-	10	10	
Na-percarbonat	10	10	-	10	10	-	10	10	-	10	
Na-perborat-monohydrat	-	-	7	-	-	7	-	-	7	-	
TAED	3	2	2	3	2	2	3	2	2	3	
Fettalkoholethoxylat (Dehydrol LS2 der Fa. Henkel)	0,75	1	1	0,75	1	1	0,75	1	1	0,75	
Alkyloligoglucosid APG 225 der Fa. Henkel)	0,75	1	1	0,75	1	1	0,75	1	1	0,75	
Protease	1	1	1,5	1	1	1,5	1	1	1	1,5	
Amylase	1	1	1,5	1	1	1,5	1	1	1	1,5	
Silberkorrosionsschutzmittel A-D	(C) 3	(D) 3	(A) 4	(B) 4	(C) 4	(D) 5	(A) 5	(B) 5	(C) 5	(D) 5	
pH-Wert einer 1%igen wässrigen Lösung	11	9,5	10,5	11	9,5	10,5	11	9,5	10,5	11	

Die Silberlöffel wurden durchweg mit 0, d. h. "kein Anlaufen", bewertet. Darüberhinaus zeigten die Zusammensetzungen 1 bis 20 gegenüber bleichbaren Anschmutzungen wie z. B. Tee hervorragende Reinigungsleistungen.

Identische Zusammensetzungen, jedoch jeweils ohne Silberkorrosionsschutzmittel A – D wirkten zwar ebenfalls sehr gut gegen bleichbare Anschmutzungen, verursachten jedoch auf Silberlöffeln Gelb- bis Violettfärbungen (Bewertung: 2 bis 4).

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Patentansprüche

1. Verwendung von Metallsalzen und/oder Metallkomplexen zur Verhinderung der Silberkorrosion, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalle ausgewählt sind aus der Gruppe Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Cobalt, Cer, und in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.
- 5 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallsalze und/oder Metallkomplexe ausgewählt sind aus der Gruppe V_2O_5 , V_2O_4 , VO_2 , $TiOSO_4$, K_2TiF_6 , K_2ZrF_6 , $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$.
- 10 3. Verwendung nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallsalze und/oder Metallkomplexe in niederalkalischen Reinigerzubereitungen zum maschinellen Reinigen von Geschirr enthalten sind.
- 15 4. Niederalkalisches Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, dessen 1gew.-%ige Lösung einen pH-Wert von 8 bis 11,5, vorzugsweise 9 bis 10,5 aufweist, enthaltend 15 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30—50 Gew.-% einer wasserlöslichen Builderkomponente, 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 10—15 Gew.-% eines Bleichmittels auf Sauerstoffbasis, 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-% eines Bleichmittelaktivators, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, und Silberkorrosionsschutzmittel, dadurch gekennzeichnet, daß als Silberkorrosionsschutzmittel Metallsalze und/oder Metallkomplexe ausgewählt aus der Gruppe der Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium-, Cobalt-, Cer-Salze und/oder -komplexe und daß die Metalle in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.
- 20 5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallsalze und/oder Metallkomplexe ausgewählt sind aus der Gruppe V_2O_5 , V_2O_4 , VO_2 , $TiOSO_4$, K_2TiF_6 , K_2ZrF_6 , $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$.
- 25 6. Mittel nach Anspruch 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallsalze und/oder Metallkomplexe in einer Menge von 0,05 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sind.
7. Mittel nach Anspruch 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Builderkomponente ein Salz der Citronensäure, vorzugsweise Natriumcitrat, ist.
- 25 8. Mittel nach Anspruch 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Bleichmittel auf Sauerstoffbasis ein Percarbonat-Salz, vorzugsweise Natriumpercarbonat, ist.
9. Mittel nach Anspruch 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Bleichmittelaktivator N,N,N',N'-Tetraceetylendiamin (TAED) ist.
- 30 10. Mittel nach Anspruch 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Alkaliträgersystem enthaltend Carbonat und Hydrogencarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat, in einer Menge von bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel, enthält.
11. Mittel nach Anspruch 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es Enzyme in einer Menge von bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthält.
- 35 12. Mittel nach Anspruch 4 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es Tenside, vorzugsweise schwach schäumende nichtionische Tenside, in einer Menge von bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 2 Gew.-%, enthält.
13. Tablettentöniges Mittel nach Anspruch 4 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es durch Vermischen aller seiner Bestandteile in einem Mischer und Verpressen des Gemisches mittels einer Tablettenpresse bei Preßdrücken von $2 \cdot 10^7$ Pa bis $1,5 \cdot 10^8$ Pa erhältlich ist.
- 40 14. Pulver- oder granulatförmiges Mittel nach Anspruch 4 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Schüttdichte von 750 g/l bis 1000 g/l aufweist.

45

50

55

60

65

Corrosion inhibitors for silver (I)

It is a generally known fact that silver "tarnishes" even when it is not in use. It is only a matter of time before it develops dark, brownish, bluish to blue-black stains or completely discolors and, hence, is said in 5 common usage to have "tarnished".

In practice, the machine washing of table silver also involves recurring problems in the form of tarnishing and discoloration of the silver surfaces. In this case, silver can react to sulfur-containing substances 10 which are dissolved or dispersed in the wash liquor because, in domestic dishwashing machines (DDWM), food residues, including mustard, peas, egg, and other sulfur-containing compounds, such as mercaptoamino acid, are introduced into the wash liquor. The much higher temperatures prevailing in dishwashing machines and the longer 15 contact times with the sulfur-containing food residues promote the tarnishing of silver by comparison with manual dishwashing. In addition, through the intensive cleaning process in dishwashing machines, the silver 20 surface is completely degreased and, hence, becomes more sensitive to chemical influences.

Where detergents containing active chlorine are used, tarnishing by sulfur-containing compounds can largely be prevented because these compounds are reacted 25 to sulfones or sulfates by oxidation of the sulfidic functions in a secondary reaction.

However, the problem of tarnishing in the case of silver became topical again when active oxygen compounds, such as sodium perborate or sodium percarbonate for 30 example, were used as an alternative to active chlorine compounds to eliminate bleachable soils, for example tea stains/tea coatings, coffee residues, dyes from vegetab-

les, lipstick residues and the like.

These active oxygen compounds are used in conjunction with bleach activators above all in modern low-alkali machine dishwashing detergents of the new generation. These modern detergents generally consist of the following functional components: builder component (complexing agent/dispersant), alkali carrier, bleaching system (bleaching agent + bleach activator), enzymes and wetting agents (surfactants).

Basically, the silver surfaces react more sensitively to the modified formulation parameters of the new-generation detergents free from active chlorine with their reduced pH values and activated oxygen bleaching. During the machine dishwashing process, these detergents release the actual bleaching agent, hydrogen peroxide or active oxygen, in the wash cycle. The bleaching effect of detergents containing active oxygen is enhanced by bleach activators so that a good bleaching effect is obtained even at low temperatures. In the presence of these bleach activators, peracetic acid is formed as a reactive intermediate compound. Under the modified washing conditions, not only are sulfidic coatings formed in the presence of silver, oxidic coatings are also formed on the silver surfaces through the oxidizing effect of the intermediately formed peroxides or the active oxygen. Chloride coatings can also be formed in the presence of high salt concentrations. In addition, tarnishing of the silver is intensified by relatively high residual water hardness values during the wash cycle.

Avoiding the corrosion of silver, i.e. the formation of sulfidic, oxidic or chloridic coatings on silver, is the subject of numerous publications. In these publications, the corrosion of silver is prevented above all by so-called silver protectives.

GB 1,131,738 describes alkaline dishwashing deter-

gents containing benzotriazoles as corrosion inhibitors for silver. US 3,549,539 describes highly alkaline machine dishwashing detergents which may contain inter alia perborate as oxidizing agent in conjunction with an organic bleach activator. Additions of inter alia benzotriazole and iron(III) chloride are recommended to prevent tarnishing. pH values of, preferably, 7 to 11.5 are mentioned. EP 135 226 and EP 135 227 describe low-alkali machine dishwashing detergents containing peroxy compounds and activators in which inter alia benzotriazoles and fatty acids may be present as silver protectives. Finally, it is known from DE-OS 41 28 672 that peroxy compounds activated by addition of known organic bleach activators prevent the tarnishing of silver in highly alkaline detergents.

It has now surprisingly been found that inorganic redox-active substances, more particularly the salts or complex compounds of certain metals not hitherto described as corrosion inhibitors for silver, effectively prevent the corrosion of silver in dishwashing machines.

The present invention relates to the use of inorganic redox-active substances as corrosion inhibitors for silver in dishwashing detergents.

The word "corrosion" is to be interpreted in its broadest chemical sense. More particularly, "corrosion" in the context of the present invention is intended to stand for any visually just discernible change in a metal surface, in the present case silver, whether for example in the form of discolored spots or, for example, in the form of stains covering a relatively large area.

"Inorganic redox-active substances" are inorganic substances which are accessible to readily occurring, reversible oxidation and/or reduction. For example, the oxides, hydroxides or halides of ammonium salts or of alkali or alkaline earth metals do not fall under this

definition.

"Inorganic redox-active substances" are, for example, the substances $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (sodium thiosulfate), Na_2SO_4 (sodium dithionite) or $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (sodium disulfite) which are based on various oxidation stages of sulfur.

However, the salts or complex compounds of certain metals are particularly suitable. Metal salts and/or metal complexes selected from the group consisting of manganese, titanium, zirconium, hafnium, vanadium, cobalt and cerium salts and/or complexes are preferably used to prevent the corrosion of silver, the metals being present in one of the oxidation stages II, III, IV, V or VI.

The definition commonly used in chemistry for "oxidation stage" can be found, for example, in Römpf's **Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York, 9th Edition, 1991, page 3168.**

The metal salts or metal complexes used should be at least partly soluble in water. The counterions suitable for salt formation include any inorganic anions with one, two or three negative charges, for example oxide, sulfate, nitrate, fluoride, and also organic anions, such as stearate for example.

Metal complexes in the context of the invention are compounds which consist of a central atom and one or more ligands. The central atom is one of the metals mentioned above in one of the oxidation stages mentioned above. The ligands are neutral monodentate or polydentate molecules or anions. The term "ligand" in the context of the present invention is defined, for example, in Römpf's **Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York, 9th Edition, 1990, page 2507.** If the charge of the central atom and the charge of the ligand(s) in a metal complex do not add up to zero, either one or more of the above-mentioned anions or one or more cations, for example sodium, potassium, ammonium ions, provide for

charge equalization, depending on whether an excess cationic or excess anionic charge is present. Suitable complexing agents are, for example, citrate, acetyl acetonate or 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonate.

5 Particularly preferred metal salts and/or metal complexes are selected from the group consisting of MnSO₄, Mn(II) citrate, Mn(II) stearate, Mn(II) acetyl acetonate, Mn(II) [1-hydroxyethane-1,1-diphosphonate], V₂O₅, V₂O₄, VO₂, TiOSO₄, K₂TiF₆, K₂ZrF₆, CoSO₄, Co(NO₃)₂, Ce(NO₃)₃ and mixtures thereof. MnSO₄ is particularly preferred.

10 These metal salts or metal complexes are generally commercially available substances which may be used without preliminary purification for the protection of silver against corrosion in accordance with the present invention. For example, the mixture of pentavalent and tetravalent vanadium (V₂O₅, VO₂, V₂O₄) known from the production of SO₃ (contact process) is suitable as is the titanyl sulfate (TiOSO₄) formed by dilution of a Ti(SO₄)₂ solution.

20 The inorganic redox-active substances, more particularly metal salts or metal complexes, are preferably coated, i.e. completely surrounded by a material which is water-resistant, but readily soluble at the dishwashing temperatures in order to prevent their premature decomposition or oxidation during storage. Preferred coating materials, which are applied by known methods, for example by the Sandvik melt coating process used in the food industry, are paraffins, microwaxes, waxes of natural origin, such as carnauba wax, candellila wax, beeswax, relatively high-melting alcohols, such as hexadecanol for example, soaps or fatty acids. The coating material, which is solid at room temperature, is applied in molten form to the material to be coated, for example by projecting fine-particle material to be coated in a continuous stream through a continuously produced

spray mist zone of the molten coating material. The melting point has to be selected so that the coating material readily dissolves or rapidly melts during the subsequent use of the silver corrosion inhibitor in a dishwashing machine. For most applications, therefore, the melting point should ideally be between 45°C and 65°C and is preferably between 50°C and 60°C.

However, the inorganic redox-active substances described above are particularly suitable for preventing the corrosion of silver when used in low-alkali machine dishwashing detergents. This is all the more surprising insofar as these silver corrosion inhibitors are not affected in their performance by the presence of oxygen-based bleaching agents typically present in low-alkali detergents.

Accordingly, the present invention also relates to low-alkali machine dishwashing detergents of which 1% by weight solutions have a pH value of 8 to 11.5 and preferably 9 to 10.5 and which contain 15 to 60% by weight and preferably 30 to 50% by weight of a water-soluble builder component, 5 to 25% by weight and preferably 10 to 15% by weight of an oxygen-based bleaching agent, 1 to 10% by weight and preferably 2 to 6% by weight of an organic bleach activator containing O- or N-(C₁₋₁₂)-acyl groups, 0.1 to 5% by weight and preferably 0.5 to 2.5% by weight of an enzyme, based on the detergent as a whole, and silver corrosion inhibitors, an inorganic redox-active substance being present as the silver corrosion inhibitor. Metal salts and/or metal complexes selected from the group of manganese, titanium, zirconium, hafnium, vanadium, cobalt, cerium salts and/or complexes, the metals being present in one of the oxidation stages II, III, IV, V or VI, are particularly suitable.

Preferred dishwashing detergents contain metal salts or metal complexes selected from the group consisting of

MnSO₄, Mn(II) citrate, Mn(II) stearate, Mn(II) acetyl acetonate, Mn(II) [1-hydroxyethane-1,1-diphosphonate], V₂O₅, V₂O₄, VO₂, TiOSO₄, K₂TiF₆, K₂ZrF₆, CoSO₄, Co(NO₃)₂, Ce(NO₃)₃ and mixtures thereof. MnSO₄ is particularly preferred.

The inorganic redox-active substances, more particularly metal salts and/or metal complexes, are preferably present in the detergents according to the invention in a total quantity of 0.05 to 6% by weight and preferably 0.2 to 2.5% by weight, based on the detergent as a whole.

Organic bleach activators containing O- or N-(C₁₋₁₂)-acyl groups are substances in which at least one C₁₋₁₂ acyl group, preferably the acetyl group, is attached to an O atom or an N atom present in the substance and of which the perhydrolysis gives C₁₋₁₂ alkane peracids, preferably peracetic acid.

Basically, suitable water-soluble builder components are any of the builders typically used in machine dishwashing detergents, for example polymeric alkali metal phosphates, which may be present in the form of their alkaline, neutral or acidic sodium or potassium salts. Examples include tetrasodium diphosphate, disodium dihydrogen diphosphate, pentasodium triphosphate, so-called sodium hexametaphosphate and the corresponding potassium salts or mixtures of sodium hexametaphosphate and the corresponding potassium salts or mixtures of sodium and potassium salts. The quantities of phosphate are up to about 30% by weight, based on the detergent as a whole. However, the detergents according to the invention are preferably free from such phosphates. Other possible water-soluble builder components are, for example, organic polymers of native or synthetic origin, above all polycarboxylates, which may act as cobuilders, particularly in hard water systems. For example, poly-

acrylic acids and copolymers of maleic anhydride and acrylic acid and also the sodium salts of these polymer acids may be used. Commercial products are, for example, Sokalan® CP 5 and PA 30 (BASF), Alcosperse® 175 or 177 (Alco), LMW® 45 N and SPO2 N (Norschaas). Native polymers include, for example, oxidized starch (for example German patent application P 42 28 786.3) and polyamino-acids, such as polyglutamic acid or polyaspartic acid, for example the products of Cygnus or SRCHEM.

Other possible builder components are naturally occurring hydroxycarboxylic acids such as, for example, monohydroxysuccinic acid, dihydroxysuccinic acid, α -hydroxypropionic acid and gluconic acid. Preferred builder components are the salts of citric acid, more particularly sodium citrate. The sodium citrate used may be anhydrous trisodium citrate and is preferably dihydrated trisodium citrate. Dihydrated trisodium citrate may be used in the form of a fine or coarse crystalline powder. Depending on the pH value ultimately established in the detergents according to the invention, the acids corresponding to citrate may also be present.

Suitable oxygen-based bleaching agents are, above all, sodium perborate monohydrate and tetrahydrate or sodium percarbonate. The use of sodium percarbonate has advantages because sodium percarbonate has a particularly favorable effect on the corrosion behavior of glasses. Accordingly, the oxygen-based bleaching agent is preferably a percarbonate salt, more particularly sodium percarbonate. Since active oxygen only develops its full effect at elevated temperatures, so-called bleach activators are used to activate it in the dishwashing machine. Suitable bleach activators are organic bleach activators containing O- or N-(C₁₋₁₂)-acyl groups, for example PAG (pentaacetyl glucose), DADHT (1,5-diacetyl-2,4-dioxohexa-35 hydro-1,3,5-triazine) and ISA (isatoic anhydride), N,N,-

N',N'-tetraacetyl ethylenediamine (TAED) being preferred. In addition, it can also be useful to add small quantities of known bleach stabilizers, for example phosphonates, borates or metaborates and metasilicates and also 5 magnesium salts, such as magnesium sulfate.

To improve the removal of protein-, fat- or starch-containing food remains, the dishwashing detergents according to the invention contain enzymes, such as proteases, amylases, lipases and cellulases, for example 10 proteases, such as BLAP® 140 (Henkel); Optimase® -M-440, Optimase® -M-330, Opticlean® -M-375, Opticlean® -M-250 (Solvay Enzymes); Maxacal® CX 450.000, Maxapem® (Ibis); Savinase® 4.0 T, 6.0 T, 8.0 T (Novo); Esperase® T (Ibis), and amylases, such as Termamyl® 60 T, 90 T (Novo); 15 Amylase-LT® (Solvay Enzymes) or Maxamyl® P 5000, CXT 5000 or CXT 2900 (Ibis); lipases such as Lipolase® 30 T (Novo); cellulases, such as Celluzym® 0.7 T (Novo Nordisk). The dishwashing detergents preferably contain proteases and/or amylases.

In a preferred embodiment, the detergents according 20 to the invention additionally contain the alkali carriers present in typical low-alkali machine dishwashing detergents, for example alkali metal silicates, alkali metal carbonates and/or alkali metal hydrogen carbonates. The 25 alkali carriers normally used include carbonates, hydrogen carbonates and alkali metal silicates with a molar ratio of SiO₂ to M₂O (M = alkali metal atom) of 1.5:1 to 2.5:1. Alkali metal silicates may be present in quantities of up to 30% by weight, based on the detergent as 30 a whole. The highly alkaline metasilicates are preferably not used as the alkali carrier. The alkali carrier system preferably used in the detergents according to the invention is a mixture of - essentially - carbonate and hydrogen carbonate, preferably sodium carbonate and 35 hydrogen carbonate, which is present in a quantity of up

to 60% by weight and preferably 10 to 40% by weight, based on the detergent as a whole. The ratio of carbonate used to hydrogen carbonate used varies according to the pH value ultimately required or established.

5 However, an excess of sodium hydrogen carbonate is normally used, so that the ratio by weight of hydrogen carbonate to carbonate is generally from 1:1 to 15:1.

Surfactants, more particularly low-foaming nonionic surfactants, may optionally be added to the detergents according to the invention to improve the removal of fat-containing food remains. They also serve as wetting agents, as granulation aids or as dispersion aids to improve and homogenize the distribution of the silver corrosion inhibitors in the wash liquor and on the silver surfaces. The surfactants are used in quantities of up to 5% by weight and preferably in quantities of up to 2% by weight. Extremely low-foaming compounds are normally used and preferably include C₁₂₋₁₈ alkyl polyethylene glycol polypropylene glycol ethers with up to 8 moles of ethylene oxide and propylene oxide units in the molecule.

10 However, it is also possible to use other nonionic surfactants known as low foamers, including for example C₁₂₋₁₈ alkyl polyethylene glycol polybutylene glycol ethers containing up to 8 moles of ethylene oxide and butylene oxide units in the molecule, end-capped alkyl polyalkylene glycol mixed ethers and the foaming, but ecologically attractive C₈₋₁₄ alkyl polyglucosides with a degree of polymerization of about 1 to 4 (for example APG® 225 and APG® 600, Henkel KGaA) and/or C₁₂₋₁₄ alkyl polyethylene glycols containing 3 to 8 ethylene oxide units in the molecule.

15 A bleached quality should be used because otherwise brown granules are formed. Surfactants from the family of glucamides such as, for example, alkyl-N-methyl glucamides (alkyl = C₆₋₁₄ fatty alcohol) are also suitable.

20 In some cases, it is of advantage to use the

described surfactants in the form of mixtures, for example a mixture of alkyl polyglycoside with fatty alcohol ethoxylates or a mixture of glucamides with alkyl polyglycosides, etc.

5 If the detergents foam excessively in use, a foam-suppressing compound, preferably from the group of silicone oils, mixtures of silicone oil and hydrophobicized silica, paraffin oil/Guerbet alcohols, paraffins, hydrophobicized silica, bis-stearic acid amides and other
10 known commercially available defoamers, may be added to them in quantities of up to 6% by weight and preferably in quantities of about 0.5 to 4% by weight. Other optional additives are, for example, perfume oils.

15 The dishwashing detergents according to the invention are preferably present as powders, granules or tablets which may be produced in known manner, for example by mixing, granulation, roll compacting and/or by spray drying.

20 To produce detergents according to the invention in tablet form, all the constituents are preferably mixed together in a mixer and the mixture obtained is tabletted in a conventional tabletting press, for example an eccentric or rotary press, under pressures of $200 \cdot 10^5$ Pa to $1500 \cdot 10^5$ Pa. Breaking-resistant tablets with a
25 flexural strength normally in excess of 150 N, which still dissolve sufficiently rapidly under in-use conditions, are readily obtained in this way. A correspondingly produced tablet weighs 15 g to 40 g and, more particularly, 20 g to 30 g for a diameter of 35 mm to 40
30 mm.

The production of machine dishwashing detergents in the form of non-dust-emitting, storable free-flowing powders and/or granules with high apparent densities of 750 to 1000 g/l is characterized in that, in a first process step, the builder components are mixed with at
35

least part of the liquid components with an increase in the apparent density of this premix, after which the other components of the machine dishwashing detergent, including the inorganic redox-active substances, are 5 combined with the premix obtained, if desired after drying.

Since the possible presence of alkali metal carbonate can have a considerable effect on the alkalinity of the product, the intermediate drying step must be 10 carried out in such a way that the decomposition of sodium bicarbonate to sodium carbonate is minimal (or at least constant). Any additional sodium carbonate formed as a result of drying would of course have to be taken into consideration in the formulation for the granules. 15 Low drying temperatures not only counteract the decomposition of sodium bicarbonate, they also increase the solubility of the granulated detergent in use. Accordingly, drying is advantageously carried out at an inflowing air temperature which, on the one hand, should be as low as 20 possible to avoid the decomposition of bicarbonate and which, on the other hand, must be as high as necessary to obtain a product having good storage properties. An inflowing air temperature of around 80°C is preferable for drying. The granules themselves should not be heated 25 to temperatures above about 60°C. In the first stage of the mixing process, the liquid components are applied to the builder generally after it has been mixed with at least one other component of the dishwashing detergent. For example, the liquid nonionic surfactants and/or the 30 solution of perfumes may be applied to and thoroughly mixed with the builder component in the form of a mixture with perborate. The remaining components are then added and the mixture as a whole is compounded and homogenized in the mixer. There is generally no need to use additional quantities of liquid, i.e. additional water. The 35

mixture obtained is present in the form of a free-flowing, dust-free powder with the required high apparent density of around 750 to 1000 g/l.

5 The granules are then mixed with the missing components of the dishwashing detergent, including inorganic redox-active substances, to form the end product. In all the cases illustrated here, the mixing time both in the preliminary stage of compacting mixing in the presence of liquid components and in the following final mixing stage
10 where the other components are incorporated is a few minutes, for example from 1 to 5 minutes.

In one particular embodiment, it can be useful in the production of fine granules to ensure further stabilization and equalization by dusting the surface of the
15 granules formed with powder. Small amounts of waterglass powder or powder-form alkali metal carbonate are particularly suitable for this purpose.

20 The detergents to be used may be used both in domestic dishwashing machines and in institutional dishwashing machines. They are added either by hand or by means of suitable dispensers. The in-use concentration in the dishwashing liquor is about 2 to 8 g/l and preferably 2 to 5 g/l.

25 The dishwashing program is generally extended and terminated by a few intermediate rinses with clear water after the main wash cycle and by a final wash cycle using a commercial rinse aid. Not only completely clean and hygienically satisfactory crockery but also and above all shining silverware is obtained after drying.

30

E x a m p l e s

Silver spoons (type WMF, hotel cutlery, style Berlin) were cleaned with a silver cleaner, degreased
35 with naphtha and dried. Three spoons were then placed in

the cutlery basket of a domestic dishwashing machine (DDWM) of the Bosch S 712 type. The wash program (65°C, 16°dH) was then started and 50 g of a soil⁽¹⁾ and 30 g of the detergent were directly introduced into the machine
5 during the main wash cycle. After rinsing and drying, the DDWM was opened for 10 minutes, then closed again and operated in the same way. After the tenth wash cycle, the spoons were removed and evaluated. Tarnishing was evaluated on a scale of 0 to 4 where 0 = no tarnishing,
10 1 = very slight yellowing, 2 = stronger yellowing, 3 = spoons completely gold to brown in color, 4 = spoons violet to black in color; values in the upper left-hand part of Table 1.

15 (1) Composition of the soil:

Ketchup:	25 g
Mustard (extra sharp)	25 g
Gravy:	25 g
Potato starch:	5 g
20 Benzoic acid:	1 g
Egg yolk:	3 eggs
Milk:	1/2 l
Margarine:	92 g
Local water:	608 ml

25 At the same time, china was evaluated for the removal of tea stains. Evaluation was based on a scale of 0 to 10 where 0 = no removal of tea stains and 10 = complete removal of tea stains; values in the lower right-hand part of Table 1.
30

Preparation of the tea stain

16 Liters of cold local water (16°dH) are heated briefly to boiling point in a tank. 96 g of black tea
35 are allowed to draw for 5 minutes in a nylon net with the

cover on, after which the tea is transferred to an immersion apparatus with a heating system and stirrer. 60 Tea cups were immersed in the tea thus prepared 25 times at 1-minute intervals at a temperature of 70°C.

- 5 The cups are then removed and placed on a metal plate to dry with the opening facing downwards.

Detergent composition

10 The following low-alkali basic product was first prepared (a 1% by weight solution in distilled water having a pH value of 9.5):

56.0% trisodium citrate dihydrate

36.1% sodium hydrogen carbonate

15 6.1% sodium carbonate, anhydrous

1.8% mixture of nonionic surfactants of APG 225 (C_{8-10} alkyl oligoglucoside) and Dehydol® LS2 (C_{12-14} fatty alcohol 2EO ethoxylate) (1:1)

20 Test variations corresponding to the following formulation were then carried out with this basic product. The results are set out in Table 1.

81 - 86% by weight basic product

25 12 % by weight sodium percarbonate

0 - 10% by weight TAED

0 - 2% by weight paraffin-coated manganese sulfate monohydrate

1 % by weight protease

30 1 % by weight amylase

Table 1

Removal of tea stains/protection of silver against corrosion

Redox-active substance		Scores: tarnishing/tea						
<chem>MnSO4</chem>								
2.0%	0	0	0	0	0	0	0	0
	3.0	3.2	-	3.5	-			3.3
1.0%	0	0	0	0	0	0	0	0
	5.0	4.0	6.6	7.8	-			4.8
0.5%	0	0	0	0	0	0	0	0
	7.3	7.8	8.0	8.5	8.5	8.5		9.8
0.4%	0	0	0	0	0	0	0	0
	-	8.2	-	8.5	9.5			9.3
0.3%	0	1	0	0	0	0	1	
	6.1	9.7	9.2	8.7	9.0			8.7
0.2%	-	1	1	1	1	1	2	
	-	9.0	9.7	8.5	8.8			9.3
0.0%	0	2	3	3	4	4	4	
	2.2	5.2	7.0	7.8	8.2			9.0
	0.0 %	1.0 %	1.5 %	2.0 %	2.5 %	3.0 %		

TAED

In addition, machine dishwashing detergents with the following compositions were prepared (see Table 2). Compounds A to E were used as silver corrosion inhibitors:

A: V_2O_4/V_2O_5

D: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$

B: TiOSO_4

E: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

C: CoSO_4

Table 2 (all quantities in % by weight)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Soda	-	27	8	-	26	8	-	26	8	-
Na hydrogen carbonate	-	-	31	-	-	30	-	-	30	-
Na disilicate	35	20	-	35	20	-	35	20	-	34
Trisodium citrate dihydrate	40	25.5	44	40	25.5	44	39	25.5	43	39
Polycarboxylate (Sokalan CP5 of BASF)	10	10	-	10	10	-	10	10	-	10
Na percarbonate	-	10	10	-	10	10	-	10	10	-
Na perborate monohydrate	7	-	-	7	-	-	7	-	-	7
TAED	2	3	2	2	3	2	2	3	2	2
C ₁₂ -14 fatty alcohol ethoxylate (2EO) (Dehydrol LS2 of Henkel KGAA)	1	0.75	1	1	0.75	1	1	0.75	1	1
C ₈ -10 alkyl oligoglycoside (APG 225 of Henkel KGAA)	1	0.75	1	1	0.75	1	1	0.75	1	1
Protease	1.5	1	1	1.5	1	1	1.5	1	1	1.5
Amylase	1.5	1	1	1.5	1	1	1.5	1	1	1.5
Silver corrosion inhibitor A-E	(A) 1	(B) 1	(C) 1	(D) 1	(E) 2	(A) 2	(B) 2	(C) 2	(D) 3	(E) 3
pH value of a 1% aqueous solution	10.5	11	9.5	10.5	11	9.5	10.5	11	9.5	10.5

Table 2 continued (all quantities in % by weight)

	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Soda	26	8	-	25.5	8	-	26	7	-	26
Na hydrogen carbonate	-	30	-	-	29	-	-	29	-	-
Na disilicate	19.5	-	34	19	-	34	18.5	-	34	18.5
Trisodium citrate dihydrate	25	43	38	25	43	38	24	43	38	24
Polycarboxylate (Sokalan CP5 of BASF)	10	-	10	10	-	10	10	-	9	10
Na percarbonate	10	10	-	10	10	-	10	10	-	10
Na perborate monohydrate	-	-	7	-	-	7	-	-	7	-
TAED	3	2	2	3	2	2	3	2	2	3
C ₁₂ -14 fatty alcohol ethoxylate (2EO) (Dehydol LS2 of Henkel KGaA)	0.75	1	1	0.75	1	1	0.75	1	1	0.75
C ₈ -10 alkyl oligoglycoside (APG 225 of Henkel KGaA)	0.75	1	1	0.75	1	1	0.75	1	1	0.75
Protease	1	1	1.5	1	1	1.5	1	1	1.5	1
Amylase	1	1	1.5	1	1	1.5	1	1	1.5	1
Silver corrosion inhibitor A-E	(A) 3	(B) 3	(C) 4	(D) 4	(E) 4	(A) 4	(B) 5	(C) 5	(D) 5	(E) 5
pH value of a 1% aqueous solution	11	9.5	10.5	11	9.5	10.5	11	9.5	10.5	11

The silver spoons were all awarded a score of 0 to 1, i.e. "very slight tarnishing, if any". In addition, compositions 1 to 20 performed excellently against bleachable stains, such as tea for example.

5 Although identical compositions, but without silver corrosion inhibitors A to D, also performed very well against bleachable stains, they also turned silver spoons yellow to violet in color (score: 2 to 4).

10 Electrochemical measurements

Sample preparation:

Instead of silver cutlery, silver wire ($D = 2 \text{ mm}$, 99.99%) was used as sample material for the tests. The silver wire was cut into approximately 10 cm long pieces, 15 that part of the sample dipping into the measuring solution being rubbed with SiC abrasive paper (600 grain). The samples were then thoroughly rinsed with twice-distilled water and any abrasion residues adhering to the samples were wiped off with a fluff-free cloth. 20 If desired, this procedure was repeated several times until the sample left a visually satisfactory impression. After rubbing with the abrasive paper, the samples were immediately used for the measurement to forestall any reaction of the metallic silver with the laboratory air. 25 The effective surface area of the sample immersed in the solution amounted to 0.70 cm^2 .

Electrolytes and electrodes:

30 The experiments were conducted in a Duran glass cell. The above-mentioned silver wires ($A = 0.70 \text{ cm}^2$) were used as the measuring electrodes. The counterelectrode consisted of a gold foil (99.99%) with a surface area of 1 cm^2 . In view of the alkaline electrolyte solutions, the reference electrode was an $\text{Hg}/\text{HgO}/0.1 \text{ M NaOH}$ electrode which was connected to the electrolyte by

a Haber-Luggin capillary. The measurements were carried out with 5 g/l of detergent in tap water having a hardness of 16°dH and a salt concentration of around 600 mg (dry residue).

5 To prepare the detergent solutions, the low-alkali basic product (see above) was first dissolved and the resulting solution was heated to 65°C. The bleaching agent and the bleach activator and/or the silver corrosion inhibitor were added immediately before the measurement. The electrochemical measurement was then carried out. During the electrochemical experiments, the electrolyte solutions were kept at 65°C and purged with air.

Apparatus and recording of the measuring curves:

15 To record the current/voltage curves, the electrode potential was increased at a constant rate from -0.62 V, based on a standard hydrogen electrode (SHE). After a total increase of 1.1 V, the potential was reduced at the same rate. A standard potentiostat consisting of a regenerative amplifier, differential amplifier, adder and impedance transformer and a function generator (Prodis 16 of Intelligent Controls CLZ GmbH) were used for this purpose.

25 Results:

The corrosion behavior was characterized on the basis of current/voltage curves. Essential information comes from the zero-axis crossing of the current/voltage curve (quiescent potential which is spontaneously established even without any external influencing of the potential) and the slope of the curve at the zero-axis crossing (reciprocal polarization resistance), E. Heitz, R. Henkhaus, A. Rahmel, "Korrosionskunde im Experiment" Verlag Chemie (1983), pages 31 et seq.; H. Kaesche, "Die Korrosion der Metalle", 2nd Edition, Springer Verlag

(1979), pages 117 et seq.. The addition of the silver corrosion inhibitor produces a shift in the potential of the zero-axis crossing to lower values and a reduction in the slope. Accordingly, electrochemical measurements also show that the corrosion of silver is considerably reduced by addition of the silver corrosion inhibitors.

Composition of Detergent	Position of zero-axis crossing E (mV) (SHE)	Slope at zero axis crossing di/dE (mA/V)
Basic product (87%) + 12% Percarbonate + 1% TAED	435	25
Basic product (87%) + 12% Percarbonate + 1% Silver corrosion inhibitor*)	360	0.3
Basic product (86.5%) + 12% Percarbonate + 1% TAED + 0.5% Silver corrosion inhibitor*)	405	7
Basic product (86%) + 12% Percarbonate + 1% TAED + 1% Silver corrosion inhibitor*)	375	0.6

*) Silver corrosion inhibitor: manganese sulfate monohydrate

CLAIMS

1. The use of inorganic redox-active substances in dishwashing detergents as corrosion inhibitors for silver.
- 5 2. The use claimed in claim 1, characterized in that the inorganic redox-active substance is a metal salt and/or metal complex selected from the group of manganese, titanium, zirconium, hafnium, vanadium, cobalt and cerium salts and/or complexes and in that the metals are present in one of the oxidation stages II, III, IV, V or VI.
- 10 3. The use claimed in claim 2, characterized in that the metal salts and/or metal complexes are selected from the group consisting of MnSO₄, Mn(II) citrate, Mn(II) stearate, Mn(II) acetyl acetonate, Mn(II) [1-hydroxyethane-1,1-diphosphonate], V₂O₅, V₂O₄, VO₂, TiOSO₄, K₂TiF₆, K₂ZrF₆, CoSO₄, Co(NO₃)₂, Ce(NO₃)₃.
- 15 4. The use claimed in claim 3, characterized in that the metal salt is MnSO₄.
- 20 5. A low alkali machine dishwashing detergent of which 1% by weight solutions have a pH value of 8 to 11.5 and preferably 9 to 10.5 and which contain 15 to 60% by weight and preferably 30 to 50% by weight of a water-soluble builder component, 5 to 25% by weight and preferably 10 to 15% by weight of an oxygen-based bleaching agent, 1 to 10% by weight and preferably 2 to 6% by weight of an organic bleach activator containing O- or N-(C₁₋₁₂)-acyl groups, 0.1 to 5% by weight and preferably 0.5 to 2.5% by weight of an enzyme, based on the detergent as a whole, and silver corrosion inhibitors, characterized in that an inorganic redox-active substance is present as the silver corrosion inhibitor.
- 25 30 35 6. A low-alkali machine dishwashing detergent as claimed in claim 5, characterized in that metal salts and/or metal complexes selected from the group of man-

ganese, titanium, zirconium, hafnium, vanadium, cobalt, cerium salts and/or complexes are present as silver corrosion inhibitors and in that the metals are present in one of the oxidation stages II, III, IV, V or VI.

- 5 7. A detergent as claimed in claim 6, characterized in that the metal salts and/or metal complexes are selected from the group consisting of MnSO₄, Mn(II) citrate, Mn(II) stearate, Mn(II) acetyl acetonate, Mn(II) [1-hydroxyethane-1,1-diphosphonate], V₂O₅, V₂O₄, VO₂, TiOSO₄, K₂TiF₆,
- 10 K₂ZrF₆, CoSO₄, Co(NO₃)₂, Ce(NO₃)₃.
8. A detergent as claimed in claim 6, characterized in that the metal salt is MnSO₄.
9. A detergent as claimed in claims 5 to 8, characterized in that the inorganic redox-active substances are present in a quantity of 0.05 to 6% by weight and preferably in a quantity of 0.2 to 2.5% by weight, based on the detergent as a whole.
- 15 10. A detergent as claimed in claims 5 to 9, characterized in that the water-soluble builder component is a salt of citric acid, preferably sodium citrate.
- 20 11. A detergent as claimed in claims 5 to 10, characterized in that the oxygen-based bleaching agent is a percarbonate salt, preferably sodium percarbonate.
- 25 12. A detergent as claimed in claims 5 to 11, characterized in that the organic bleach activator containing O- or N-(C₁₋₁₂)-acyl groups is N,N,N',N'-tetraacetyl ethylenediamine (TAED).
- 30 13. A detergent as claimed in claims 5 to 12, characterized in that the enzyme is an amylase and/or protease.
- 35 14. A detergent as claimed in claims 5 to 13, characterized in that it additionally contains up to 60% by weight and preferably 10 to 40% by weight, based on the detergent as a whole, of an alkali carrier system consisting essentially of carbonate and hydrogen carbonate, preferably sodium carbonate and sodium hydrogen car-

bonate.

15. A detergent as claimed in claims 5 to 14, characterized in that it additionally contains up to 5% by weight and preferably up to 2% by weight, based on the
5 detergent as a whole, of surfactants, preferably low-foaming nonionic surfactants.

16. A detergent as claimed in claims 5 to 15, characterized in that it is present in tablet form and is obtainable by mixing all its ingredients in a mixer and
10 tabletting the resulting mixture in a tabletting press under pressures of $2 \cdot 10^7$ Pa to $1.5 \cdot 10^8$ Pa.

17. A detergent as claimed in claims 5 to 15, characterized in that it is present in the form of a powder or granules and has an apparent density of 750 g/l to 1000
15 g/l.

New CLAIMS

1. The use of inorganic redox-active substances in dishwashing detergents as corrosion inhibitors for silver, characterized in that the inorganic redox-active substances are at least partly water-soluble metal salts and/or metal complexes selected from the group of manganese, titanium, zirconium, hafnium, vanadium, cobalt and cerium salts and/or complexes and the metals are present in one of the oxidation stages II, III, IV, V or VI.
2. The use claimed in claim 2, characterized in that the metal salts and/or metal complexes are selected from the group consisting of MnSO_4 , Mn(II) citrate, Mn(II) stearate, Mn(II) acetyl acetonate, Mn(II) [1-hydroxyethane-1,1-diphosphonate], V_2O_5 , V_2O_4 , VO_2 , TiOSO_4 , K_2TiF_6 , K_2ZrF_6 , CoSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.
3. The use claimed in claim 3, characterized in that the metal salt is MnSO_4 .
4. A low alkali machine dishwashing detergent of which 1% by weight solutions have a pH value of 8 to 11.5 and preferably 9 to 10.5 and which contain 15 to 60% by weight and preferably 30 to 50% by weight of a water-soluble builder component, 5 to 25% by weight and preferably 10 to 15% by weight of an oxygen-based bleaching agent, 1 to 10% by weight and preferably 2 to 6% by weight of an organic bleach activator containing O- or N- (C_{1-12})-acyl groups, 0.1 to 5% by weight and preferably 0.5 to 2.5% by weight of an enzyme, based on the detergent as a whole, and silver corrosion inhibitors, characterized in that at least partly water-soluble metal salts and/or metal complexes selected from the group of manganese, titanium, zirconium, hafnium, vanadium, cobalt, cerium salts and/or complexes, of which the metals are present in one of the oxidation stages II, III, IV, V or VI, are present as silver corrosion inhibitors.

5. A detergent as claimed in claim 6, characterized in that the metal salts and/or metal complexes are selected from the group consisting of MnSO₄, Mn(II) citrate, Mn(II) stearate, Mn(II) acetyl acetonate, Mn(II) [1-hydroxyethane-1,1-diphosphonate], V₂O₅, V₂O₄, VO₂, TiOSO₄, K₂TiF₆, K₂ZrF₆, CoSO₄, Co(NO₃)₂, Ce(NO₃)₃.

5 6. A detergent as claimed in claim 6, characterized in that the metal salt is MnSO₄.

10 7. A detergent as claimed in claims 5 to 8, characterized in that the inorganic redox-active substances are present in a quantity of 0.05 to 6% by weight and preferably in a quantity of 0.2 to 2.5% by weight, based on the detergent as a whole.

15 8. A detergent as claimed in claims 5 to 9, characterized in that the water-soluble builder component is a salt of citric acid, preferably sodium citrate.

9. A detergent as claimed in claims 5 to 10, characterized in that the oxygen-based bleaching agent is a percarbonate salt, preferably sodium percarbonate.

20 10. A detergent as claimed in claims 5 to 11, characterized in that the organic bleach activator containing O- or N-(C₁₋₁₂)-acyl groups is N,N,N',N'-tetraacetyl ethylenediamine (TAED).

25 11. A detergent as claimed in claims 5 to 12, characterized in that the enzyme is an amylase and/or protease.

12. A detergent as claimed in claims 5 to 13, characterized in that it additionally contains up to 60% by weight and preferably 10 to 40% by weight, based on the detergent as a whole, of an alkali carrier system consisting essentially of carbonate and hydrogen carbonate, preferably sodium carbonate and sodium hydrogen carbonate.

30 35 13. A detergent as claimed in claims 5 to 14, characterized in that it additionally contains up to 5% by weight and preferably up to 2% by weight, based on the

detergent as a whole, of surfactants, preferably low-foaming nonionic surfactants.

14. A detergent as claimed in claims 5 to 15, characterized in that it is present in tablet form and is obtainable by mixing all its ingredients in a mixer and tabletting the resulting mixture in a tabletting press under pressures of $2 \cdot 10^7$ Pa to $1.5 \cdot 10^8$ Pa.

5 15. A detergent as claimed in claims 5 to 15, characterized in that it is present in the form of a powder or
10 granules and has an apparent density of 750 g/l to 1000 g/l.